

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-255725

(43)Date of publication of application : 30.09.1997

(51)Int.Cl.

C08F 12/32

C08F212/32

C08F226/06

C08F226/12

C09K 11/06

// H05B 33/22

(21)Application number : 08-094818

(71)Applicant : KEMIPURO KASEI KK

(22)Date of filing : 25.03.1996

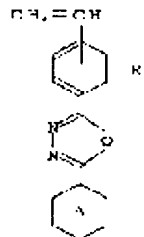
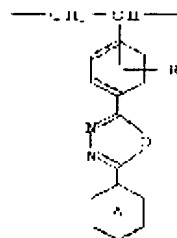
(72)Inventor : KIDO JUNJI
FUKUOKA NAOHIKO

(54) OXADIAZOLYLATED POLYMER, PRODUCTION THEREOF, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MADE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an oxadiazolylated polymer usable as an electron transport material of an org. electroluminescent element by selecting a polymer having oxadiazole groups at the side chains.

SOLUTION: This polymer has repeating units represented by formula I (wherein R¹ is an H, alkyl, alkoxy, cyano, dialkylamino, trialkylamino, optionally substd. phenyl, or halogen group; and ring A is an optionally substd. phenyl, diphenyl, naphthyl, or anthranyl group) and a number-average mol.wt. of 1,000-1,000,000 and is produced by polymerizing a monomer component contg. a vinyloxadiazole monomer represented by formula II (wherein R¹ and A are each the same as in formula I).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-255725

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 12/32	M J Y		C 0 8 F 12/32	M J Y
212/32			212/32	
226/06	M N L		226/06	M N L
226/12	M N P		226/12	M N P
C 0 9 K 11/06			C 0 9 K 11/06	Z
審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 17 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-94818

(22) 出願日 平成8年(1996)3月25日

(71) 出願人 394013644

ケミプロ化成株式会社

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号

(72) 発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72) 発明者 福岡 直彦

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 ケミプロ化成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54) 【発明の名称】 オキサジアゾール基含有高分子、その製法およびそれを用いた有機EL素子

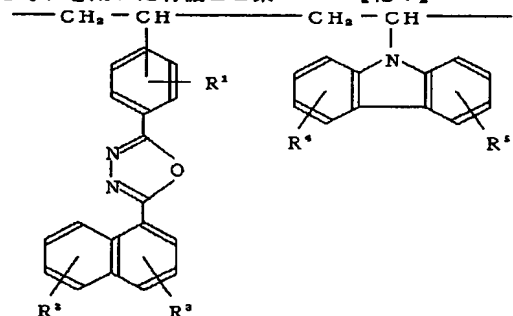
(57) 【要約】

【課題】 オキサジアゾール基を側鎖に含有する新規なオキサジアゾール含有高分子とそれを用いた有機EL素

子の提供。

【解決手段】 下記一般式〔4〕

【化1】



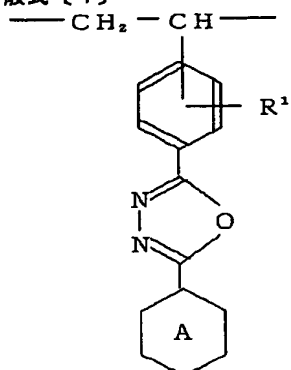
.....〔4〕

(式中、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ば

れた基である)で示される繰り返し単位を含有する数平均分子量1,000~1,000,000のオキサジアゾール基含有高分子とそれを用いた有機EL素子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式〔1〕



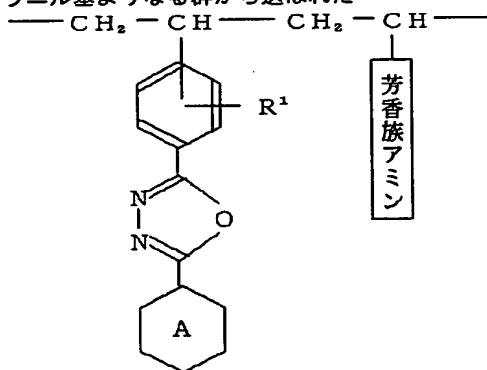
.....〔1〕

(式中、R¹は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基であり、環Aは、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニル基、ナフチル基およびアントラニル基よりなる群から選ばれた

基である)で示される繰り返し単位を含有する数平均分子量1,000~1,000,000のオキサジアゾール基含有高分子。

【請求項 2】 下記一般式〔2〕

【化 2】



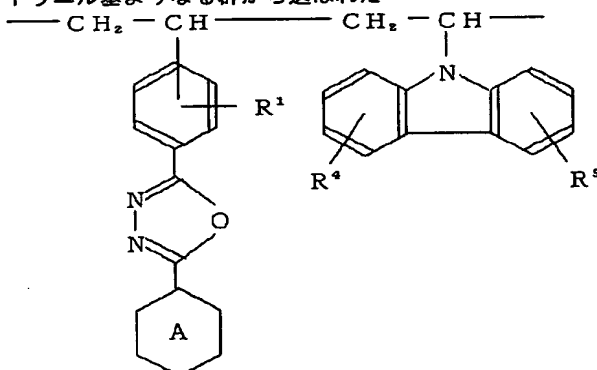
.....〔2〕

(式中、R¹は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基であり、環Aは、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニル基、ナフチル基およびアントラニル基よりなる群から選ばれた

基である)で示される繰り返し単位を含有する数平均分子量1,000~1,000,000のオキサジアゾール基含有高分子。

【請求項 3】 下記一般式〔3〕

【化 3】



.....〔3〕

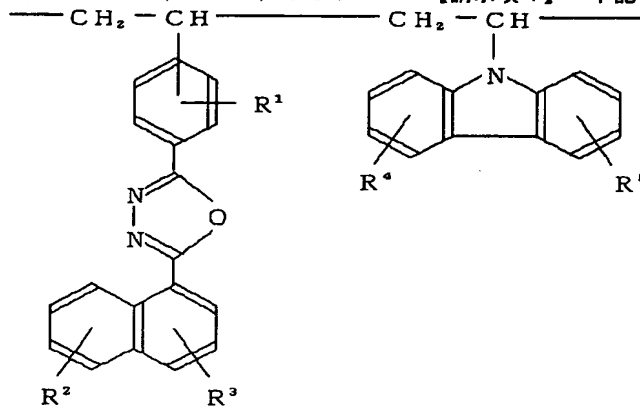
(式中、R¹、R⁴およびR⁵は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基お

よびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基であり、環Aは、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニル基、ナフチル基およびアントラニル基よりな

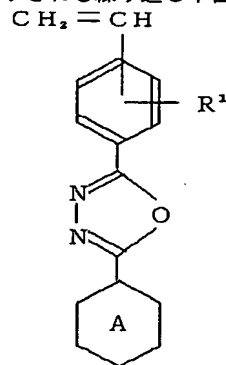
る群から選ばれた基である)で示される繰返し単位を
含有する数平均分子量1,000~1,000,000

のオキサジアゾール基含有高分子。

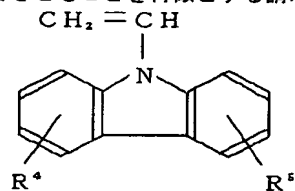
【請求項4】 下記一般式〔4〕



【化4】(式中、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基である)で示される繰返し単位を含有す



(式中、R¹は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基であり、環Aは、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニル基、ナフチル基およびアントラニル基よりなる群から選ばれた基である)で示されるビニルオキサジアゾール系モノマーを含有する単量体を重合させることを特徴とする請求



(式中、R⁴およびR⁵は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基である)で示されるビニルカルバゾール類とを共重合することを特徴

る数平均分子量1,000~1,000,000のオキサジアゾール基含有高分子。

【請求項5】 下記一般式〔5〕

【化5】

項1記載のオキサジアゾール基含有高分子の製法。

【請求項6】 前記一般式〔5〕で示されるビニルオキサジアゾール系モノマーとビニル芳香族アミンとを共重合させることを特徴とする請求項2記載のオキサジアゾール基含有高分子の製法。

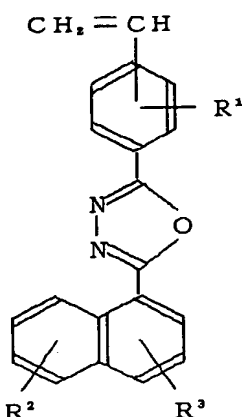
【請求項7】 前記一般式〔5〕で示されるビニルオキサジアゾール系モノマーと一般式〔6〕

【化6】

とする請求項3記載のオキサジアゾール基含有高分子の製法。

【請求項8】 下記一般式〔7〕

【化7】

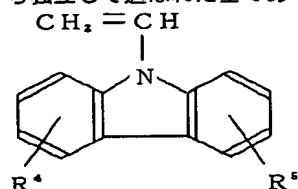


..... [7]

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基であ

る)で示されるビニルオキサジアゾール類と下記一般式〔6〕

【化8】

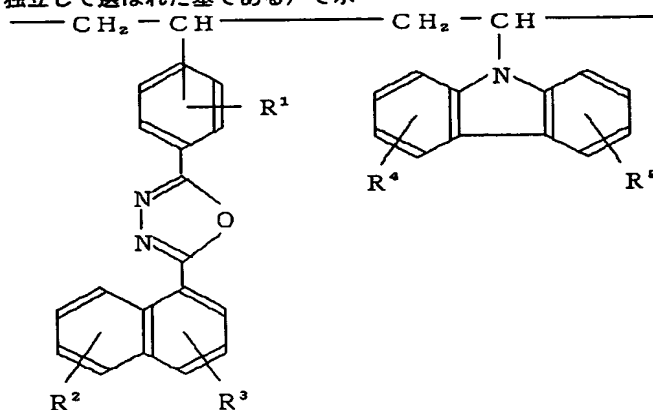


..... [6]

(式中、 R^4 および R^5 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基である)で示

されるビニルカルバゾール類とを共重合することを特徴とする下記一般式〔4〕

【化9】



..... [4]

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基である)で示される繰り返し単位を含有する数平均分子量1,000~1,000,000のオキサジアゾール基含有高分子の製法。

【請求項9】 請求項1、2、3または4記載のオキサジアゾール基含有高分子を電子輸送性材料として使用したことを特徴とする有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

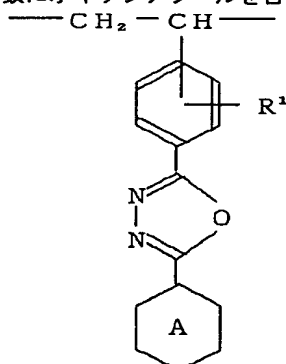
【発明の属する技術分野】本発明は、新規なオキサジアゾール基含有高分子、その製法およびそれを用いた有機EL素子に関する。

【0002】

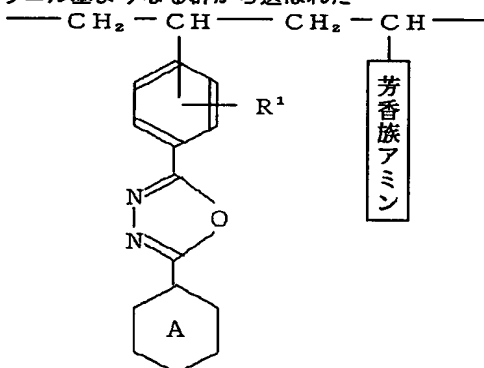
【従来技術】有機EL素子の発光は、陽極、陰極のそれぞれから注入されたホールと電子が有機層内を移動し、再結合した際に得られる励起エネルギーを発光エネルギーに変換することによって得られる。しかし、低分子有機材料を用いたEL素子においては、電流注入に伴い発生する熱や時間経過等による有機層の結晶化、凝集が素子劣化を引き起こすため、素子の耐久性つまり素子寿命に多大なる影響を与えている。

【0003】この影響を抑えるため、低分子有機層から結晶性の低い高分子有機層への転換が提案されており、今までに、キャリア輸送特性基を高分子中に取り込んだ有機EL素子が報告されている。しかしこの多くは正孔輸送性ポリマーであり、電子輸送性ポリマーは、特開平5-202011号公報において、低分子有機化合物であるベンゼン核に放射状に3個のオキサジアゾール誘導体が結合した形の化合物が提案されているにすぎず、このものもやはり低分子有機化合物にみられる前記固有の問題点を有している。

【0004】本出願人は、先に特願平7-317300号において、芳香族ジアミン含有ポリエーテルを用いた有機EL素子を提案し、そのポリエーテルの主鎖中にオキサジアゾールを含有していてもよい旨提案しているが、本発明のものは側鎖にオキサジアゾールを含有する



(式中、R¹は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基であり、環Aは、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニル基、ナフチル基およびアントラニル基よりなる群から選ばれた



(式中、R¹は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基であり、環Aは、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニル基、ナフチル基およびアントラニル基よりなる群から選ばれた

構造である点において異っており、また特願平7-317300号の発明は、アミン部位が正孔を受け入れる正孔輸送性部位であるのに対して、本発明はカルバゾール部位が正孔を受け入れる正孔輸送部位である点においても異っている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、オキサジアゾール基を側鎖に含有する新規なオキサジアゾール基含有高分子とそれを用いた有機EL素子を提供する点にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の第一は、下記一般式〔1〕

【化10】

.....〔1〕

基である)で示される繰り返し単位を含有する数平均分子量1,000~1,000,000のオキサジアゾール基含有高分子に関する。

【0007】本発明の第二は、下記一般式〔2〕

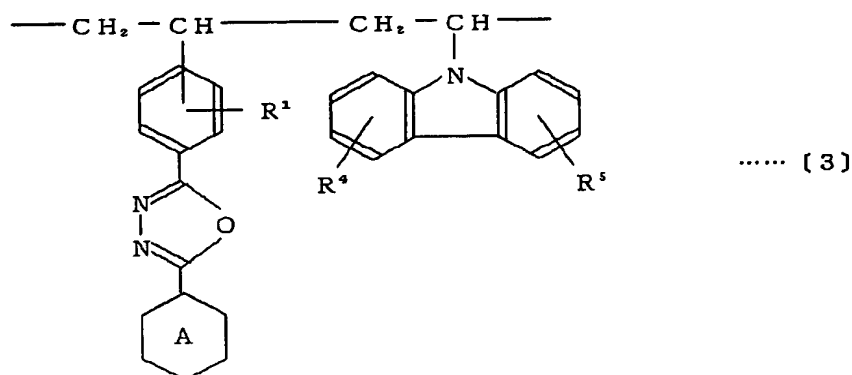
【化11】

.....〔2〕

基である)で示される繰り返し単位を含有する数平均分子量1,000~1,000,000のオキサジアゾール基含有高分子に関する。

【0008】本発明の第三は、下記一般式〔3〕

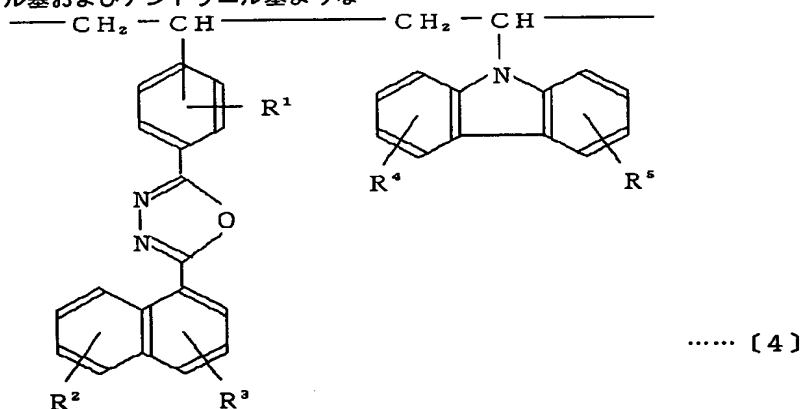
【化12】



(式中、 R^1 、 R^4 および R^5 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基であり、環Aは、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニル基、ナフチル基およびアントラニル基よりな

る群から選ばれた基である)で示される繰り返し単位を含有する数平均分子量1,000~1,000,000のオキサジアゾール基含有高分子に関する。

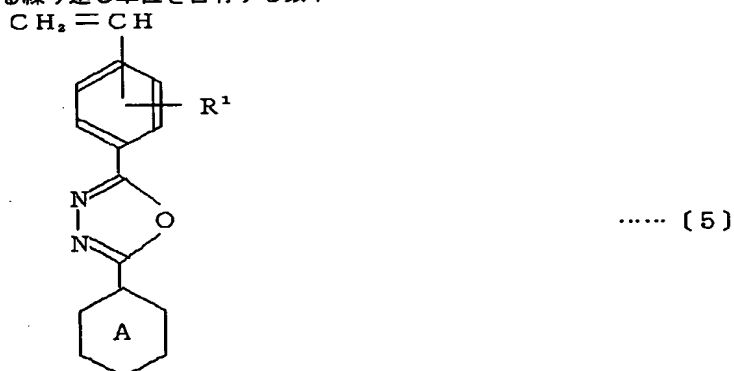
【0009】本発明の第四は、下記一般式【4】
【化13】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基である)で示される繰り返し単位を含有する数平

均分子量1,000~1,000,000のオキサジアゾール基含有高分子に関する。

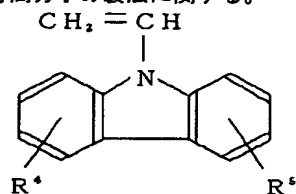
【0010】本発明の第五は、下記一般式【5】
【化14】



(式中、 R^1 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基であり、環Aは、置換基を有することもある、フェニル基、ジフェニル基、ナ

フチル基およびアントラニル基よりなる群から選ばれた基である)で示されるビニルオキサジアゾール系モノマーを含有する単量体を重合させることを特徴とする請求項1記載のオキサジアゾール基含有高分子の製法に関する。

【0011】本発明の第六は、前記一般式〔5〕で示されるビニルオキサジアゾール系モノマーとビニル芳香族アミンとを共重合させることを特徴とする請求項2記載のオキサジアゾール基含有高分子の製法に関する。



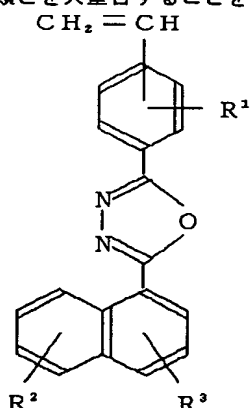
(式中、 R^4 および R^5 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基である)で示されるビニルカルバゾール類とを共重合することを特徴

【0012】本発明の第七は、前記一般式〔5〕で示されるビニルオキサジアゾール系モノマーと一般式〔6〕【化15】

.....〔6〕

とする請求項3記載のオキサジアゾール基含有高分子の製法に関する。

【0013】本発明の第八は、下記一般式〔7〕【化16】

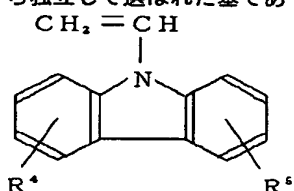


(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基であ

.....〔7〕

る)で示されるビニルオキサジアゾール類と下記一般式〔6〕

【化17】

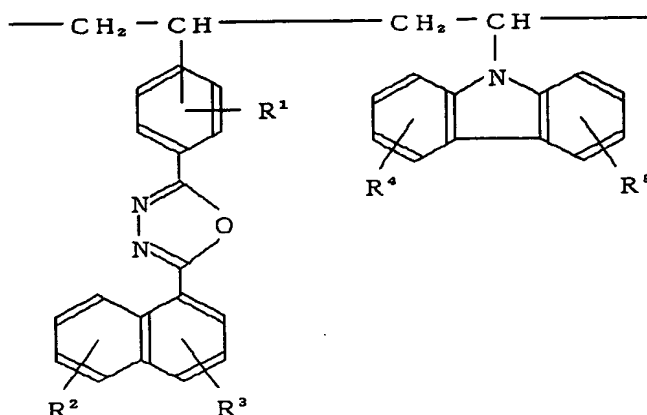


(式中、 R^4 および R^5 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基である)で示

.....〔6〕

されるビニルカルバゾール類とを共重合することを特徴とする下記一般式〔4〕

【化18】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、置換基を有することもあるフェニル基およびハロゲンよりなる群から独立して選ばれた基である)で示される繰り返し単位を含有する数平均分子量1,000~1,000,000のオキサジアゾール基含有高分子の製法に関する。

【0014】本発明の第九は、請求項1、2、3または4記載のオキサジアゾール基含有高分子を電子輸送性材料として使用したことを特徴とする有機EL素子に関する。

【0015】前記ビニルオキサジアゾール類におけるビニル基の位置は、いずれもその結合位置を限定するものではないがオキサジアゾール基に対してp位の位置がもっとも好ましく、ついでm位のものが好ましい。

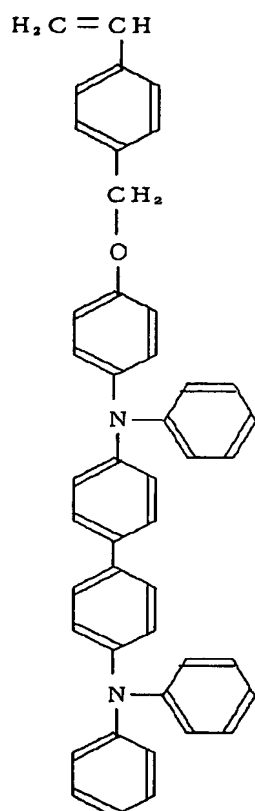
【0016】前記アルキル基およびジアルキルアミノ基におけるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピ

ル、ブチル基など直鎖または分岐の任意の炭素数のアルキル基であることができ、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基など任意の炭素数のアルコキシ基であることができ、前記フェニル基は前記アルキル基やアルコキシ基などの置換基をもつことができる。これらの基はいずれも縮合反応の妨げにならないようなものであれば格別の制限はない。

【0017】前記ビニル芳香族アミンとしては、共重合性のビニル基を含有する芳香族アミンであれば格別の制限はなく、共重合体中において芳香族アミンの窒素の部位が正孔輸送性を発揮する。

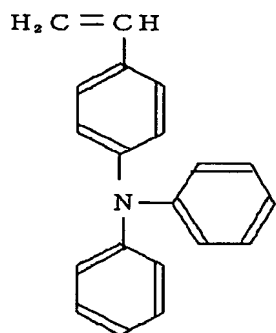
【0018】前記ビニル芳香族アミンの例を示すと、佐藤寿弥、杉原光律、林崇子、荻野賢司、伊藤祐一、高分子論文集、第52巻、p. 211-215 (1995)記載の下記式

【化19】



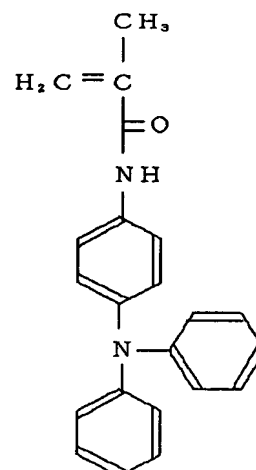
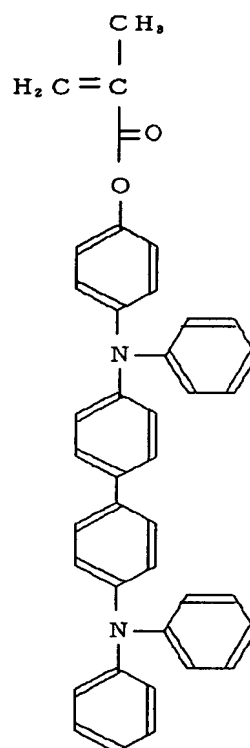
【0019】金井浩之、斎田敦朗、佐藤佳晴、第54回
応用物理学会学術講演会講演予稿集、No. 3、p11
21（1993）記載の下記式

【化20】



【0020】城戸淳二、原田学、長井勝利、高分子論文
集、第52巻、p. 216 (1955) 記載の下記式

【化 2 1】



で示されるビニル芳香族アミンを挙げることができる。
 なお、前記化合物群のフェニル基には、置換基としてアルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基などが存在していることを妨げるものではなく、また核に結合しているビニル基の核寄りの炭素原子に結合している水素のかわりにメチル基が結合している場合でも支障はない。

【００２１】本発明の共重合体は、オキサゾール部位が電子を受け入れて輸送する役割を果し、カルバゾール部位がホールを受け入れて輸送する役割を果すとともに、それ自体が発光するので、バイポーラー特性を有するとともにそれ自体が発光する性質を有する。そのため本

発明の共重合体を有機EL素子として使用するときは、単層型の素子（図4参照）とすることが可能となる。勿論、本発明の共重合体は電子輸送性であるので、積層型素子における電子輸送層としても充分使用できる。例えば、ITO被覆ガラス基板上に正孔輸送層兼発光層のポリパラフェニレンビニレン層を設け、その上に電子輸送層として本発明の共重合体層を設け、その上に陰極を形成することにより積層型有機EL素子とすることもできる。

【0022】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【0023】実施例1 [ポリ〔2-（1-ナフチル）-5-（4-ビニルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール〕（PVOXD）の合成]

THFにVOXD、AIBNを加え凍結脱気後、60℃で24時間重合した。生成ポリマーはメタノールにより再沈精製を行った。

収率：41.6%、 $M_w = 1.1 \times 10^4$ 、
計算値 $C_{20}H_{14}N_2O$ ；C80.51%、H4.73%、N9.39%、
実測値；C80.38%、H4.66%、N9.42%、

数平均分子量

【0024】実施例2

その一：4-エチル安息香酸メチル（4-EBMe）の合成

メタノールにp-エチル安息香酸、硫酸を加え90℃で5時間還流した。反応終了後、メタノールを除去すると溶液は2層に分離したため、ジエチルエーテルと蒸留水にて抽出した。その後、無水硫酸マグネシウムにより一晚脱水し、ジエチルエーテルを除去し、減圧蒸留により目的物を得た。

収率：76.4%、IR (NaCl) ν (cm⁻¹) 1720 (C=O)

【0025】その二：4-エチルベンゾヒドラジド（4-EBHz）の合成

エタノールにヒドラジン-水和物を加え、窒素雰囲気下100℃で還流し、4-EBMeを滴下した。滴下終了後、16時間還流した。反応終了後エタノールを除去し目的物を回収した。

収率：94.8%、計算値 $C_9H_{12}N_2O$ ；C65.80%、H7.37%、N17.06%、実測値；C65.60%、H7.23%、N16.86%

【0026】その三：1-（4-エチルベンゾイル）-2-（1-ナフトイル）-ヒドラジン（EBNHn）の合成

塩化チオニルに1-ナフトエ酸を加え85℃で4時間還流した。反応終了後、塩化チオニルを留去し、減圧蒸留

により1-ナフトレンカルボン酸クロリドを得た。ピリジンに4-EBHzを加え、窒素雰囲気下室温で撹拌しながら1-ナフトレンカルボン酸クロリドを滴下し、滴下終了後、24時間撹拌した。反応終了後ピリジンを留去し、EBNHnを水中に沈殿させ一晚撹拌してから、目的物を吸引ろ過し真空乾燥した。

収率：91.5%、計算値 $C_{20}H_{18}N_2O_2$ ；C75.45%、H5.70%、N8.80%、実測値；C75.54%、H5.76%、N8.83%

【0027】その四：2-（4-エチルフェニル）-5-（1-ナフチル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（EtOXD）の合成

EBNHnに窒素雰囲気下で塩化ホスホリルを滴下し、110℃で12時間還流した。反応終了後、塩化ホスホリルを留去し、EtOXDを水中に沈殿させ、目的物を吸引ろ過し真空乾燥した。再結晶精製はn-ヘキサンにより2回行った。

収率：96.4%、計算値 $C_{20}H_{16}N_2O$ ；C79.97%、H5.37%、N9.33%、実測値；C80.10%、H5.45%、N9.12%

【0028】その五：2-〔4-（1-ブロモエチル）-フェニル〕-5-（1-ナフチル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（BrEtOXD）の合成

四塩化炭素にN-ブロモサクシニミド（NBS）、アゾイソブチロニトリル（AIBN）、EtOXDを加え、窒素雰囲気下100℃で8時間還流した。反応終了後、自然濾過によりスクシニミドを除去し、四塩化炭素を除去して粗結晶を回収した。再結晶精製は四塩化炭素により2回行った。

収率：98.3%、計算値 $C_{20}H_{15}N_2OBr$ ；C63.34%、H3.99%、N7.39%、実測値；C63.68%、H4.08%、N7.45%

【0029】その六：2-（1-ナフチル）-5-（4-ビニルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（VOXD）の合成

アイスバス中でt-BuOKテトラヒドロフラン（THF）溶液を撹拌しながらBrEtOXDのTHF溶液を滴下し、さらに室温で24時間撹拌後、析出物を濾過してTHFを除去し、蒸留水とクロロホルムで洗浄、抽出して無水硫酸マグネシウムによって一晚脱水した。その後、クロロホルムを除去しジクロロメタンを展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらにメタノールによる再結晶精製を行った。

収率：16.2%、計算値 $C_{20}H_{14}N_2O$ ；C80.51%、H4.73%、N9.39%、実測値；C80.83%、H4.75%、N9.42%

【0030】その七：ポリ〔2-（1-ナフチル）-5-（4-ビニルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール〕／（9-ビニルカルバゾール）〔P（VOXD-co-VK）〕の合成

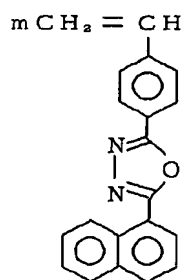
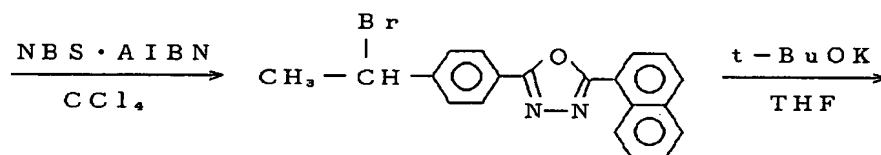
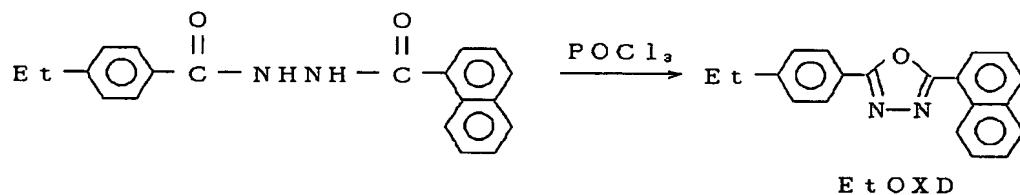
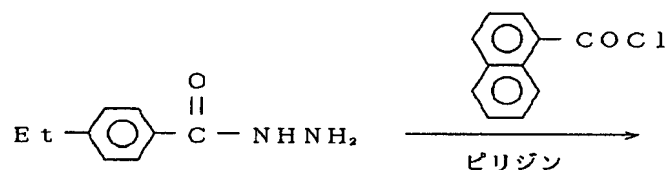
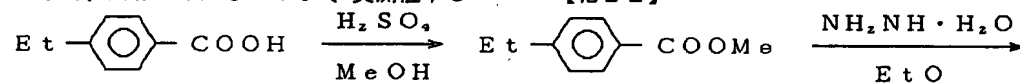
THFにVOXDと9-ビニルカルバゾール(VK)との等モル同士およびAIBN開始剤を加え、凍結脱気後、60℃で24時間共重合を行った。得られたコポリマーの組成比は元素分析によりVNOXD:VK=41:59と決定した。

収率: 55.8%, $M_w = 1.3 \times 10^4$ 、実測値: C

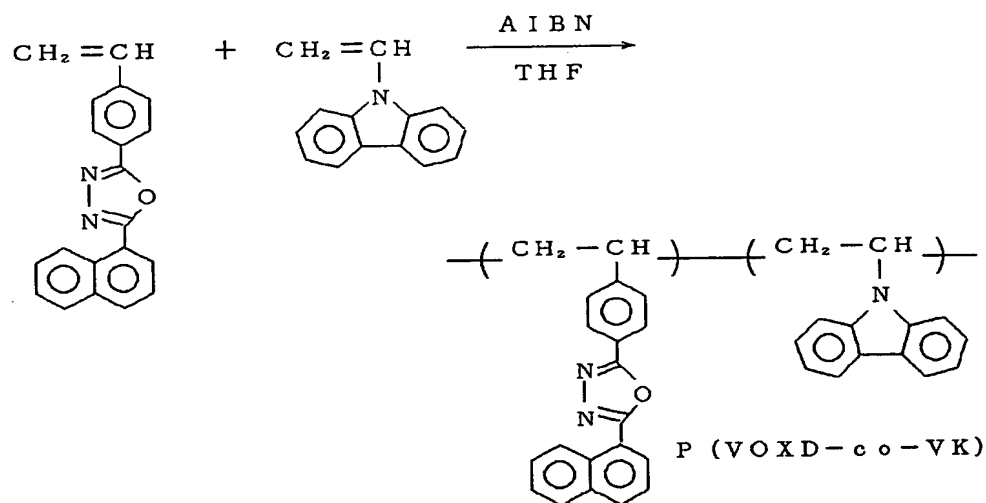
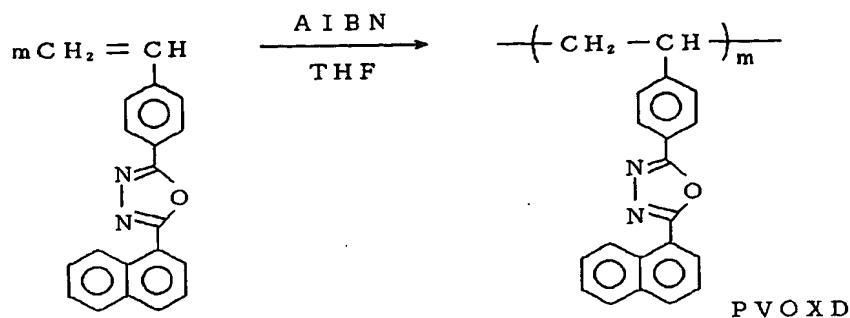
83.13%, H5.38%, N8.32%、数平均分子量

【0031】前記ポリマー(実施例1)とコポリマー(実施例2)の合成過程を化学式で示すとつぎのとおりである。

【化22】



【化23】



【表 1】

【0032】実施例1のポリマーおよび実施例2のコポリマーの各溶剤に対する溶解性を表1に示す。

	実施例1の ポリマー	実施例2の コポリマー
テトラヒドロフラン	+	+
ベンゼン	—	—
1, 2-ジクロロエタン	+	+
クロロホルム	+	+
ジメチルホルムアミド	+	+
メタノール	—	—
アセトン	—	—

+: 可溶性

—: 不溶性

【0033】実施例1のポリマーと実施例2のコポリマーの熱分析をDSCおよびTG/DTAを用いて行い、その結果を表2に示す。両ポリマーとも分解温度、ガラ

ス転移点ともに高いことから、ポリマー膜の結晶化による素子劣化を抑える条件を充している。

【表 2】

	Tg* ¹	* ² 分解温度 (℃)	
		窒素中	空气中
実施例1のポリマー	179	394	374
実施例2のコポリマー	189	404	394

*¹ 窒素雰囲気下20℃/分の昇温速度で加熱したときのDSC測定結果である。

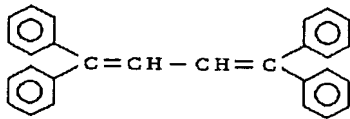
*² 昇温速度10℃/分においてTGにより記録された10重量%損失時点の温度である。

【0034】低分子モデル化合物EtOXD、高分子モデルPVOXD（実施例1）およびP（VOXD-co-VK）（実施例2）の 1.0×10^{-5} mol/Lクロロホルム溶液の蛍光スペクトルをそれぞれ図1、2、3に示す。低分子EtOXDでは図1にみられるように357nmに発光ピークを有するが、PVOXDでは図2にみられるように発光ピークは442nmに見られる。これはオキサジアゾールが隣接基間でエキシマーを形成しスペクトルがシフトしたものと考えられる。またP（VOXD-co-VK）においても図3にみられるように同様のオキサジアゾールのエキシマーから発光が観察された。

【0035】実施例3

図4に示すように、実施例1で合成したポリマーあるいはこのポリマーと発光色素1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン（TPB）

【化24】



を、1, 2-ジクロロエタンに溶し、溶液濃度20g/リットルの溶液としたものをITO被覆ガラス基板上にスピンコーティング法で成膜した。その上に金属電極Mg・Agを 8×10^{-6} Torr下で10:1の割合で2000Å共蒸着し、さらにその上にAgの保護膜を1000Å蒸着した。

【0036】実施例4

実施例3と同様にして、実施例2で得られたコポリマーあるいはこのコポリマーと前記発光色素を、1, 2-ジクロロエタンに溶し、溶液濃度20g/リットルの溶液としたものをITO被覆ガラス基板上にスピンコーティング法で成膜した。その上に金属電極Mg・Agを 8×10^{-6} Torr下で10:1の割合で2000Å共蒸着し、さらにその上にAgの保護膜を1000Å蒸着し

た。

【0037】図5に各素子の輝度-電圧特性を示す。実施例3（PVOXD）を使用した素子の方が、実施例4〔P（VOXD-co-VK）〕を使用した素子より輝度がわずかに高く、前者が21Vにおいて 29 cd/m^2 であるのに対して、後者は 36 cd/m^2 であった。次に、各素子のELスペクトル、ポリマー膜の蛍光スペクトルを図6、7に示す。それぞれの蛍光スペクトル、ELスペクトルが類似していることから、素子からの発光は使用したポリマーからの発光であると推察できる。

【0038】各ポリマーに、青色発光色素TPBを分散した素子の輝度-電圧特性、輝度-電流密度特性を図8、9に示す。最高輝度は実施例3のPVOXD:TPBでは24Vにおいて 120 cd/m^2 、実施例4のP（VOXD-co-VK）:TPBでは 196 cd/m^2 であり、TPBを分散していない素子と比べて輝度は向上した。また、図9に見られるように実施例4のP（VOXD-co-VK）:TPBの方が素子効率が優れていることがわかる。

【0039】次に、各素子のELスペクトル、ポリマー膜の蛍光スペクトルを図10、11に示す。図6、7と比較して各スペクトルが若干長波長シフトしていることから、TPBが発光中心として機能していることがわかる。

【0040】

【効果】

（1）本発明により新規な重合体または共重合体とその製法が提供できた。

（2）本発明の新規共重合体はバイポーラー型であるので、単層型EL素子を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】2-（4-エチルフェニル）-5-（1-ナフチル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（EtOXD）の 1.0×10^{-5} モル/リットルクロロホルム溶液の蛍光スペクトル（ $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$ ）を示す。

【図2】実施例1のポリ〔2-（1-ナフチル）-5-（4-ビニルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール〕（PVOXD）の 1.0×10^{-5} モル／リットルクロロホルム溶液の蛍光スペクトル（ $\lambda_{ex}=315\text{nm}$ ）を示す。

【図3】実施例2のポリ〔2-（1-ナフチル）-5-（4-ビニルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール〕／（9-ビニルカルバゾール）〔P（VOXD-co-VK）〕の 1.0×10^{-5} モル／リットルクロロホルム溶液の蛍光スペクトル（ $\lambda_{ex}=315\text{nm}$ ）を示す。

【図4】バイポーラー型の本発明共重合体による単層型有機ELの構成例を示す。

【図5】丸印は実施例3の有機EL素子の輝度-電圧特性を示し、四角印は実施例4の有機EL素子の輝度-電圧特性を示す。

【図6】（a）は実施例3のEL素子のELスペクトルを示し、（b）は実施例3のポリマー膜の蛍光スペクトルを示す。

【図7】（a）は実施例4のEL素子のELスペクトル

を示し、（b）は実施例4の共重合体膜の蛍光スペクトルを示す。

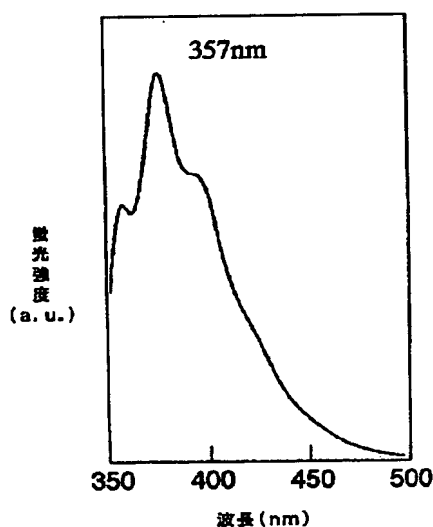
【図8】丸印は実施例3のポリマーとTPBとの組成物を用いたEL素子の輝度-電圧特性を示し、四角印は実施例4のコポリマーとTPBとの組成物を用いたEL素子の輝度-電圧特性を示す。

【図9】丸印は、実施例3のポリマーとTPBとの組成物を用いたEL素子の輝度-電流密度特性を示し、四角印は実施例4のコポリマーとTPBとの組成物を用いたEL素子の輝度-電流密度特性を示す。

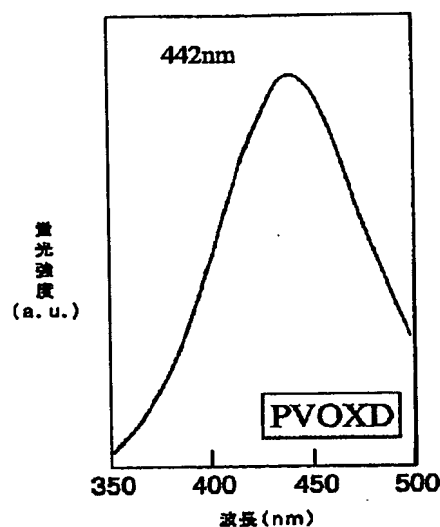
【図10】（a）は、実施例3のポリマーとTPBの組成物を用いたEL素子のELスペクトル（ $\lambda_{ex}=330\text{nm}$ ）を示し、（b）は、実施例3のポリマーとTPBの組成物を用いたポリマー膜のELスペクトル（ $\lambda_{ex}=330\text{nm}$ ）を示す。

【図11】（a）は、実施例4のコポリマーとTPBの組成物を用いたEL素子のELスペクトル（ $\lambda_{ex}=330\text{nm}$ ）を示し、（b）は、実施例4のコポリマーとTPBの組成物を用いたコポリマー膜のELスペクトル（ $\lambda_{ex}=330\text{nm}$ ）を示す。

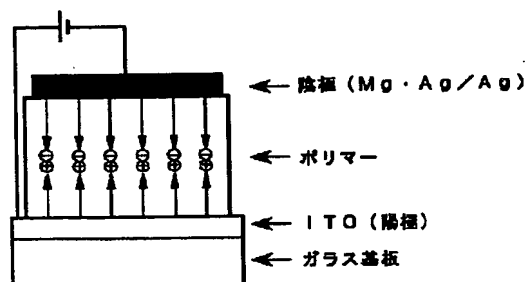
【図1】



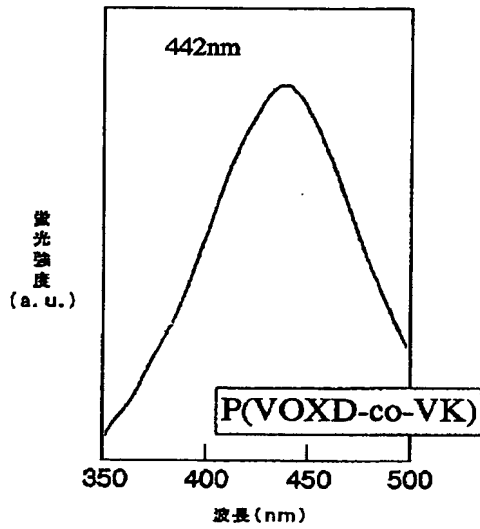
【図2】



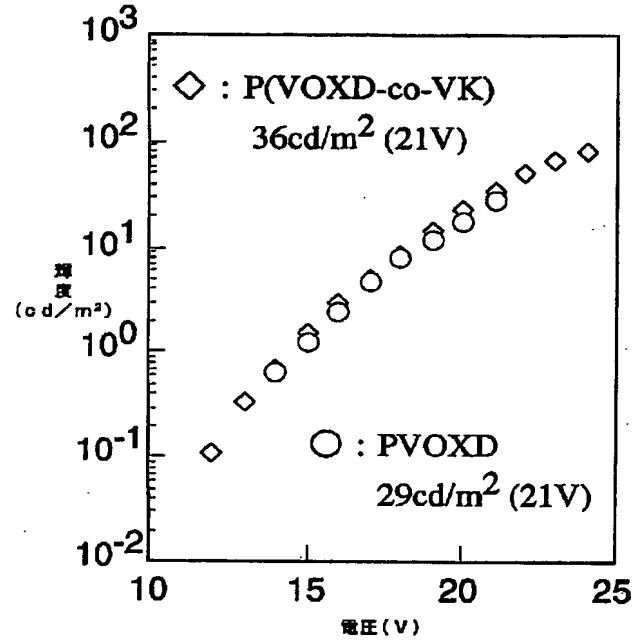
【図4】



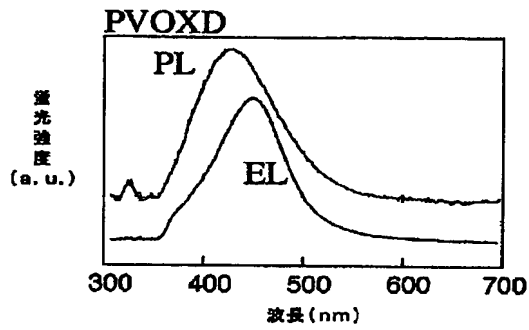
【図 3】



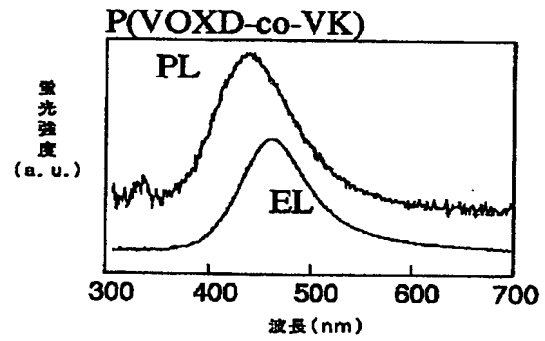
【図 5】



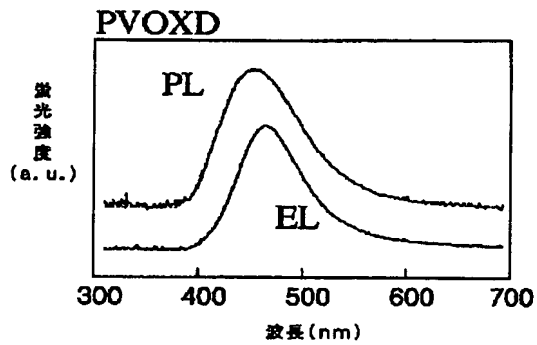
【図 6】



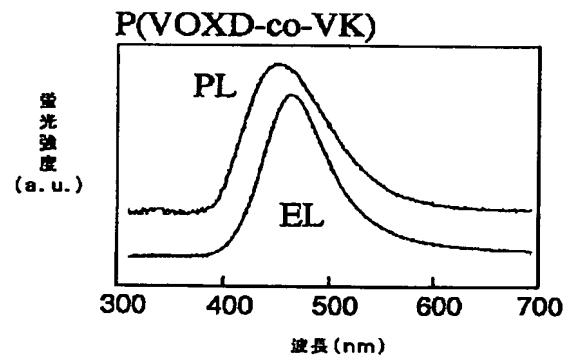
【図 7】



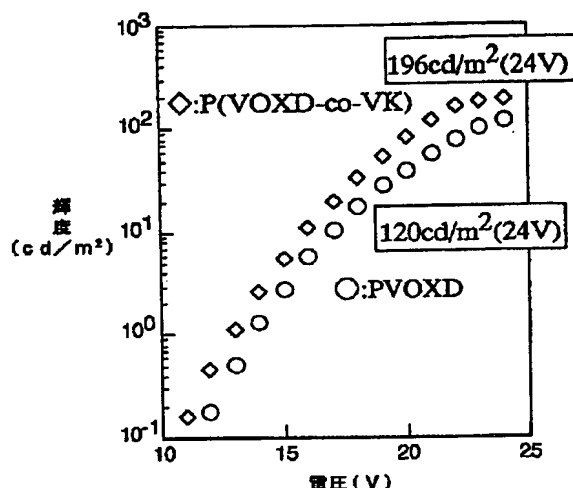
【図 10】



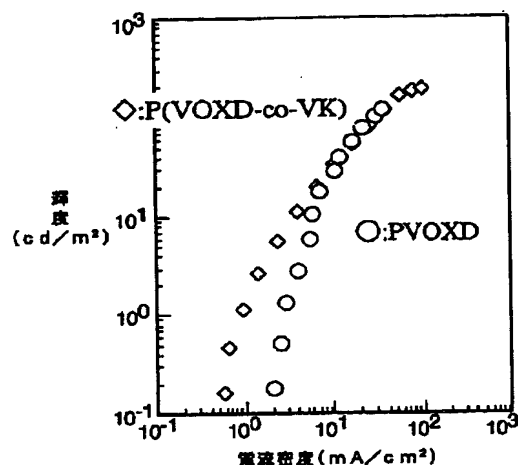
【図 11】



【図 8】



【図 9】



【手続補正書】

【提出日】平成 8 年 7 月 22 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】2-(4-エチルフェニル)-5-(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(EtOXD)の 1.0×10^{-5} モル/リットルクロロホルム溶液の蛍光スペクトル($\lambda_{ex} = 315 \text{ nm}$)を示す。

【図 2】実施例 1 のポリ〔2-(1-ナフチル)-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール〕(PVOXD)の 1.0×10^{-5} モル/リットルクロロホルム溶液の蛍光スペクトル($\lambda_{ex} = 315 \text{ nm}$)を示す。

【図 3】実施例 2 のポリ〔2-(1-ナフチル)-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール〕/(9-ビニルカルバゾール)〔P(VOXD-co-VK)〕の 1.0×10^{-5} モル/リットルクロロホルム溶液の蛍光スペクトル($\lambda_{ex} = 315 \text{ nm}$)を示す。

【図 4】バイポーラー型の本発明共重合体による単層型有機 EL の構成例を示す。

【図 5】丸印は実施例 3 の有機 EL 素子の輝度-電圧特性を示し、四角印は実施例 4 の有機 EL 素子の輝度-電

圧特性を示す。

【図 6】図中の EL は実施例 3 の EL 素子の EL スペクトルを示し、PL は実施例 3 のポリマー膜の蛍光スペクトルを示す。

【図 7】図中の EL は実施例 4 の EL 素子の EL スペクトルを示し、PL は実施例 4 の共重合体膜の蛍光スペクトルを示す。

【図 8】丸印は実施例 3 のポリマーと TPB との組成物を用いた EL 素子の輝度-電圧特性を示し、四角印は実施例 4 のコポリマーと TPB との組成物を用いた EL 素子の輝度-電圧特性を示す。

【図 9】丸印は、実施例 3 のポリマーと TPB との組成物を用いた EL 素子の輝度-電流密度特性を示し、四角印は実施例 4 のコポリマーと TPB との組成物を用いた EL 素子の輝度-電流密度特性を示す。

【図 10】図中の EL は、実施例 3 のポリマーと TPB の組成物を用いた EL 素子の EL スペクトル($\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$)を示し、PL は、実施例 3 のポリマーと TPB の組成物を用いたポリマー膜の蛍光スペクトル($\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$)を示す。

【図 11】図中の EL は、実施例 4 のコポリマーと TPB の組成物を用いた EL 素子の EL スペクトル($\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$)を示し、PL は、実施例 4 のコポリマーと TPB の組成物を用いたコポリマー膜の蛍光スペクトル($\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$)を示す。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-370310

(43)Date of publication of application : 24.12.2002

(51)Int.Cl.

B32B 15/08

B05D 7/24

B32B 9/00

B32B 27/34

(21)Application number : 2002-076089

(71)Applicant : KAWAMURA INST OF CHEM RES

(22)Date of filing : 19.03.2002

(72)Inventor : KATO SHINJI
BOKU SHIYOSHIN

(30)Priority

Priority number : 2001080471 Priority date : 21.03.2001 Priority country : JP

(54) SUBSTRATE HAVING POLYMER THIN FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a substrate having a polymer thin film having high bonding stability and excellent flatness, and a method for simply manufacturing the substrate having the polymer thin film of which the thickness can be controlled in a nanometer unit.

SOLUTION: A coupling agent having a functional group capable of forming an imide or amide group is bonded to the surface of the substrate and a polymer (A) having a functional group or a structural unit capable of forming an imide or amide bond along with the functional group of the coupling agent is next brought into contact with the substrate to chemically adsorb the polymer (A) by the coupling agent. Subsequently, a compound (B) having two or more functional groups capable of forming an imide or amide group along with the functional group or structural unit of the polymer (A) is chemically adsorbed on the polymer (A) and the substrate is heated to form the imide or amide group. These processes are repeated once or more to manufacture the substrate having the polymer thin film. The substrate having the polymer thin film bonded thereto by a covalent bond is also disclosed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

